

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316418

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.CI. C08F 8/12
C08F 12/22
C08F212/14
G03F 7/039

(21)Application number : 2000-138045

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 11.05.2000

(72)Inventor : YOKOYAMA KENICHI
MAEDA YUKIO
KOBAYASHI HIDEKAZU

(54) METHOD FOR PRODUCING PARTIALLY PROTECTED POLYHYDROXYSTYRENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a partially protected polyhydroxystyrene which has the hydroxy groups partially protected with a tertiary alkyl group or a tertiary alkyl group and an acetal group.

SOLUTION: The method for producing a partially protected polyhydroxystyrene is characterized in that a polymer having the repeated units originated from styrene having a tertiary alkoxy group as a substituent is treated with a deprotection reaction so that 80–95 mol% of the substituents may be converted to their hydroxyl groups; and that the partially protected polyhydroxystyrene thus obtained is further reacted with vinyl ether so that part of the hydroxy groups may be converted to their acetal groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-316418

(P2001-316418A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/12		C08F 8/12	2H025
12/22		12/22	4J100
212/14		212/14	
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願2000-138045(P2000-138045)

(22)出願日 平成12年5月11日(2000.5.11)

(71)出願人 000004178
 ジェイエスアール株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 横山 健一
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

(72)発明者 前田 幸勇
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

(74)代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法

(57)【要約】

【課題】 ヒドロキシル基の一部が3級アルキル基または3級アルキル基とアセタール基で保護された部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法を提供すること。

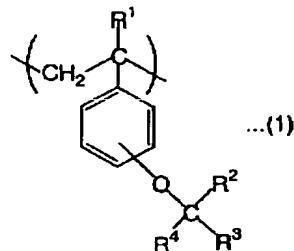
【解決手段】 3級アルコキシ基を置換基として持つスチレンに由来する繰返し単位からなるポリマーを脱保護反応に付し、上記置換基の80~95モル%をヒドロキシル基に変換した部分保護ポリヒドロキシスチレンを製造する方法およびこの部分保護ポリヒドロキシスチレンをさらにビニルエーテルと反応させてヒドロキシル基の一部をアセタール基に変換した部分保護ポリヒドロキシスチレンを製造する方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】

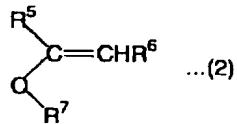


ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²、R³およびR⁴は同一もしくは異なり炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基である、で表される繰返し単位を含有するポリマーを脱保護反応に付して保護されたヒドロキシル基(-O-CR¹R³R⁴)の80～95モル%をヒドロキシル基に変換せしめることを特徴とする部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法。

【請求項2】 部分保護ポリヒドロキシスチレンが感放射線性樹脂組成物の樹脂成分の中間体である請求項1に記載の方法。

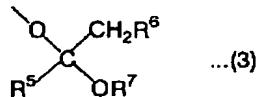
【請求項3】 請求項1で製造された部分保護ポリヒドロキシスチレンを、次いで、下記式(2)

【化2】



ここで、R⁵は水素原子またはメチル基であり、R⁶は水素原子または炭素数1～3の直鎖状または分岐状のアルキル基でありそしてR⁷は炭素数1～6の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基もしくは2-(1-ナフチル)エチル基であり、またR⁵とR⁷は一緒になってそれらが結合している酸素原子および炭素原子と共に5～6員複素環を形成していてよい、で表されるビニルエーテル類と反応せしめて上記部分保護ポリヒドロキシスチレンのヒドロキシル基の一部を下記式(3)。

【化3】

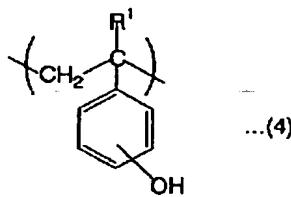


ここで、R⁶、R⁷およびR⁷の定義は上記に同じである、で表される保護ヒドロキシル基に変換し、上記式

(1)で表される繰返し単位、下記式(4)

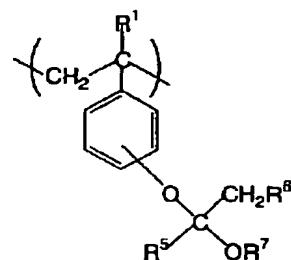
【化4】

2



ここで、R¹の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位および下記式(5)

【化5】



ここでR¹、R⁵、R⁶およびR⁷の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位から実質的になり、上記式(1)で表される繰返し単位の割合が5～20モル%である部分保護ポリヒドロキシスチレンを生成せしめることを特徴とする部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はヒドロキシル基の一部が保護された部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法に関する。さらに詳しくは、ヒドロキシル基の一部が3級アルキル基または3級アルキル基とアセタール基で保護された部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ヒドロキシル基の一部がt-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基等で保護された部分保護ポリヒドロキシスチレンは知られている(特開平4-211258号公報参照)。

【0003】この部分保護ポリヒドロキシスチレンは、(i)上記の如き特定の保護基で保護された保護ヒドロキシスチレンをラジカル重合開始剤の存在下で重合せしめ次いで得られた保護ポリヒドロキシスチレンを酸例え

ば硫酸の存在下で加水分解せしめて製造する方法、(ii)上記の如き特定の保護基で保護された保護ヒドロキシスチレンとヒドロキシスチレンとをラジカル重合開始剤の存在下で共重合させて製造する方法および(iii)ヒドロキシスチレンをラジカル重合させ、そして得られたポリヒドロキシスチレンに上記特定の保護基を化学的に導入する方法のいずれかによって製造される。上記公開公報には、部分保護ポリヒドロキシスチレンとして、p-t-ブトキシスチレン単位:p-ヒドロキシスチレン単位の割合が1:1のもの、4:6のものおよび3:

7のものが開示されている。

【0004】

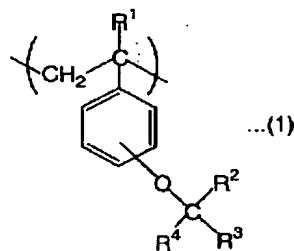
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、部分保護ポリヒドロキシスチレンの新規な製造法を提供することにある。本発明の他の目的は、3級アルキル基で保護された保護ヒドロキシル基が全ヒドロキシル基のわずか5～20%程度と少ない部分保護ポリヒドロキシスチレンを脱保護反応を経て製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記の如くして製造した部分保護ポリヒドロキシスチレンの遊離ヒドロキシル基の一部をさらにアセタール基により保護して、3級アルキル基で保護された保護ヒドロキシル基、アセタール基により保護された保護ヒドロキシル基および遊離ヒドロキシル基を含有する部分保護ポリヒドロキシスチレンを製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、感放射線性樹脂組成物の樹脂成分の中間体あるいは感放射線性樹脂組成物の樹脂成分として有用な部分保護ポリヒドロキシスチレンの新規かつ低コストな製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式(1)

【0006】

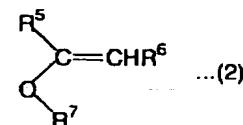
【化6】



【0007】ここで、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²、R³およびR⁴は同一もしくは異なり炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基である、で表される繰返し単位を含有するポリマーを脱保護反応に付して保護されたヒドロキシル基(-OCR¹R²R³)の80～95モル%をヒドロキシル基に変換せしめることを特徴とする部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法（以下、本発明の第1方法ということがある）によって達成される。また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の第1方法で製造された部分保護ポリヒドロキシスチレンを、次いで、下記式(2)

【0008】

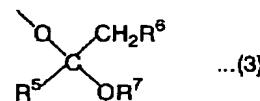
【化7】



【0009】ここで、R⁵は水素原子またはメチル基であり、R⁶は水素原子または炭素数1～3の直鎖状または分岐状のアルキル基でありそしてR⁷は炭素数1～6の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基もしくは2-(1-ナフチル)エチル基であり、またR⁶とR⁷は一緒になってそれらが結合している酸素原子および炭素原子と共に5～6員複素環を形成していてもよい、で表されるビニルエーテル類と反応せしめて上記部分保護ポリヒドロキシスチレンのヒドロキシル基の一部を下記式(3)

【0010】

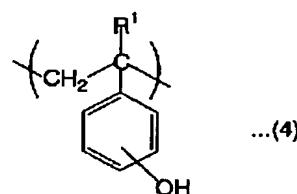
【化8】



【0011】ここで、R⁵、R⁶およびR⁷の定義は上記に同じである、で表される保護ヒドロキシル基に変換し、上記式(1)で表される繰返し単位、下記式(4)

【0012】

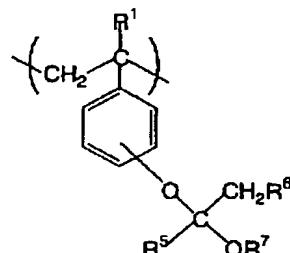
【化9】



【0013】ここで、R¹の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位および下記式(5)

【0014】

【化10】



【0015】ここでR¹、R⁵、R⁶およびR⁷の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位から実質的になり、上記式(1)で表される繰返し単位の割合が5～20モル%である部分保護ポリヒドロキシスチレンを生成せしめることを特徴とする部分保護ポリヒドロキシスチレンの製造法（以下、本発明の第2方法ということがある）によって達成される。以下、本発明を詳述する。

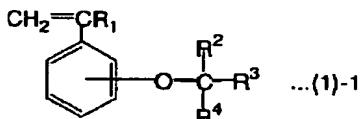
【0016】第1方法

第1方法では、上記式(1)で表される繰返し単位を含有する、好ましくは上記式(1)で表される繰返し単位から実質的になるポリマーが出発原料として用いられる。上記式(1)で表される繰返し単位は、下記式

(1)-1

【0017】

【化11】



【0018】ここで、R¹、R²、R³およびR⁴の定義は上記に同じである、で表されるモノマーすなわちヒドロキシル基が3級アルキル基で保護されたヒドロキシチレン類を例えばラジカル重合あるいはアニオン重合せしめることによって生成することができる。特に、感放射線性樹脂組成物の樹脂成分またはその中間体に用いる場合、アニオン重合により生成することができる。

【0019】上記式(1)および(1)-1中、R¹は水素原子またはメチル基でありそしてR²、R³およびR⁴は同一もしくは異なり炭素数1～4の直鎖状または分歧状のアルキル基である。炭素数1～4のアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基を好ましいものとして挙げることができる。式(1)-1で表されるモノマーとしては、例えばp-t-ブトキシチレン、m-t-ブトキシチレン、p-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、m-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、p-(2-メチル)ブトキシチレン等を挙げることができる。

【0020】第1方法の出発原料であるポリマーは、上記式(1)で表される繰返し単位からなるのが好ましいが、この繰返し単位以外の他の繰返し単位を少割合で含有していてよい。かかる他の繰返し単位の含有量は全繰返し単位に対し好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。かかる他の繰返し単位は上記式(1)-1で表されるモノマー以外の他のモノマーを上記式(1)-1で表されるモノマーと一緒に重合せしめることによって生成することができる。かかる他のモノマーとしては、例えばスチレン、4-メトキシチレン、4-エトキシチレン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ビニルピリジン等を挙げることができる。

【0021】ラジカル重合は、例えば次のようにして実施することができる。窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルの如き有機溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下に、式(1)-1で表されるモノマーおよび必要により他のモノマーを攪拌下に例えば50～200℃に加熱することにより実施される。ラジカル

重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビペレート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物ならびに過酸化水素を挙げることができる。

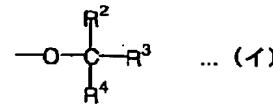
【0022】また、アニオン重合は例えば次のようにして実施することができる。窒素雰囲気下、トルエンとテトラヒドロフランとの混合溶媒の如き有機溶媒中で、アニオン重合開始剤の存在下に、式(1)-1で表されるモノマーおよび必要により他のモノマーを攪拌下に例えば-100℃～50℃の温度に維持することにより実施される。アニオン重合開始剤として、例えばn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウム、1,1-ジフェニルヘキシリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等の有機アルカリ金属が用いられる。

【0023】第1方法で出発原料として用いられるかかるポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量が好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,000～500,000のものである。第1方法は、上記ポリマーを脱保護反応に付して式(1)で表される繰返し単位中の下記式(イ)

【0024】

【化12】

30



40

【0025】ここでR¹、R²およびR⁴の定義は上記式(1)に同じである、で表される保護されたヒドロキシル基の80～95モル%を脱保護して遊離のヒドロキシル基に変換せしめる。脱保護反応はプロトン性溶媒例えばアルコール、水等を含有する溶媒中でポリマーを脱保護剤で加熱処理することにより実施される。脱保護剤としては、例えばp-トルエンスルホン酸、亜硫酸の如き有機酸、硫酸、塩酸の如き無機酸および硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムの如き重硫酸塩を使用することができる。脱保護剤は、ポリマー100重量部当たり、好ましくは0.1～150重量部、より好ましくは0.1～100重量部で使用される。

50

【0026】反応温度は20～90℃が好ましく、30～80℃がより好ましい。また、反応時間は、反応温度や使用する脱保護剤の種類、量によって異なるが、多くの場合0.5～1.5時間である。反応終了後、必要により反応液を濾過して脱保護剤を除去した後、酢酸エチ

ルと水を加えて抽出、分液し、有機層を濃縮し、エタノールに溶解し、大量の水中に投入してポリマーを析出させる。

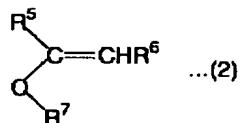
[0027] 第1方法は、上記の如く、保護されたヒドロキシル基の80~95モル%を脱保護して遊離のヒドロキシル基に変換する点に最大の特徴を有する。上記式(1)で表される繰返し単位から実質的になるポリマーを脱保護せしめる方法によれば、上記の如き大部分の保護されたヒドロキシル基を脱保護せしめること、換言すれば保護されたヒドロキシル基を制御されたわずかの割合すなわち20~5モル%だけ残存せしめることを容易に実現することができる。第1方法で製造される部分保護ポリヒドロキシスチレンは感放射線性樹脂組成物の樹脂成分の中間体として好適に使用される。

[0028] 第2方法

本発明の第2方法は、上記第1方法で得られた部分保護ポリヒドロキシスチレンを下記式(2)

[0029]

[化13]



[0030] ここで、R⁶は水素原子またはメチル基であり、R⁶は水素原子または炭素数1~3の直鎖状または分歧状のアルキル基でありそしてR⁷は炭素数1~6の直鎖状、分歧状または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基もしくは2-(1-ナフチル)エチル基であり、またR⁶とR⁷は一緒になってそれらが結合している酸素原子および炭素原子と共に5~6員複素環を形成していてもよい、で表されるビニルエーテル類と反応せしめる。上記式(2)中、R⁶の炭素数1~3のアルキル基は例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基であり、R⁷の炭素数1~6のアルキル基は例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等である。

[0031] 式(2)で表されるビニルエーテル類としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチル1-プロペニルエーテル、エチル1-プロペニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等を挙げることができる。第2方法の反応は、アセタール化触媒の存在下で実施される。アセタール化触媒としては、例えばp-トルエンスルホン酸およびその水和物、メタニスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、蔥酸、1,1,1-フルオロ酢酸などの有機酸；硫酸、塩酸などの無機酸；あるいはピリジニウムp-トルエンスルホネート、アンモニウムp-トルエンスルホネート、4-メ

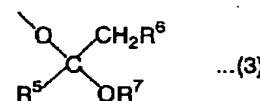
チルピリジニウムp-トルエンスルホネートの如き塩を挙げることができる。

[0032] 反応は、部分保護ポリヒドロキシスチレンを溶解しうる有機溶媒例えはジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど中で実施するのが好ましい。反応温度は好ましくは15~60℃であり、より好ましくは20~50℃である。反応時間は、使用するビニルエーテル類、触媒の種類、反応温度等により好適な範囲が異なるが、例えば0.1~24時間とができる。反応終了後、例えば次のようにして後処理することができる。反応混合物を濃アンモニア水により中和し、水中に滴下し、濾過し、固体物をアセトンに溶解せしめ、水中に滴下し、濾過してポリマーを得ることができる。

[0033] 第2方法におけるビニルエーテル類との反応は、部分ポリヒドロキシスチレン(遊離ヒドロキシル基を80~95%で有する)の遊離ヒドロキシル基の一部、好ましくは1~75%を下記式(3)

[0034]

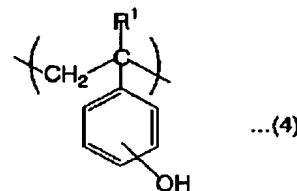
[化14]



[0035] ここで、R⁶、R⁶およびR⁷の定義は上記式(2)と同じである、で表される保護ヒドロキシル基(アセタール基)に変換せしめる反応である。遊離ヒドロキシル基のアセタール基への変換割合は、遊離ヒドロキシル基に対する使用するビニルエーテル類の割合に原則として依存する。遊離ヒドロキシル基を1モルに対し、ビニルエーテル類は好ましくは1~75モル%、より好ましくは1~60モル%で使用される。かくして、本発明によれば、上記式(1)で表される繰返し単位5~20モル%、下記式(4)

[0036]

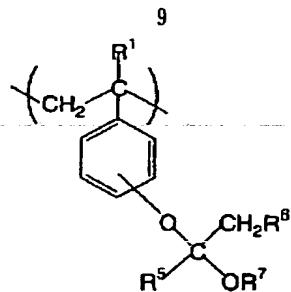
[化15]



[0037] ここで、R¹の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位好ましくは10~94モル%、さらに好ましくは20~94モル%および下記式(5)

[0038]

[化16]



【0039】ここでR¹、R⁴、R⁶およびR⁷の定義は上記に同じである、で表される繰返し単位好ましくは1～70モル%、さらに好ましくは1～60モル%から実質的になる部分保護ポリヒドロキシスチレンが得られる。この部分保護ポリヒドロキシスチレンは化学增幅型ホトレジストに用いられる感放射線性樹脂組成物の樹脂成分として有利に使用される。以下、本発明を実施例により詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0040】

【実施例】実施例1

(1) 乾燥窒素を充填した容器中に、トルエン1800 gとテトラヒドロフラン200 gを注ぎ、-70℃に冷却した後、n-ブチルリチウム0.96 gをこの混合溶媒中に溶解し、攪拌しながらp-tert-ブトキシスチレン176 gをゆっくりと滴下した。さらに4時間攪拌した後、メタノールを添加して重合反応を停止させた。次いで反応液を大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、これを濾過、洗浄後、55℃で16時間減圧乾燥して白色粉体状のポリマー174 gを得た。このポリマーについて、東ソー社製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000XL 1本)を用い、流量1.0 ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、单分散ポリスチレンを標準とするゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、Mw=12000、Mw/Mn=1.07のポリマーであった。

【0041】(2) (1)で得られたポリマー20 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル47 gに溶解し、触媒であるp-トルエンスルホン酸一水和物0.6 gを加えて50℃で12時間反応を行った。次いで、反応液に酢酸ブチル67 gおよび水67 gを加えて分液滴製を行った。次いで、前記有機層を濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルに再溶解した後、大量的水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、55℃で16時間減圧乾燥を行い、白色粉体状のポリマー13.5 gを得た。得られたポリマーについて、ゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、Mw=8500、Mw/Mn=1.07のポリマーであった。また¹³C-NMR分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の10%がtert-ブチル基で置換されている化合物

であることが確認された。

【0042】(3) (2)で得られたポリマーをプロピレングリコールモノメチルアセート55 gに溶解した後、この溶液にp-トルエンスルホン酸ビリジニウム塩の30重量%メタノール溶液3.3 gを添加し、次いでメタノールを減圧留去した後、エチルビニルエーテル1.86 gを添加して、攪拌下室温で12時間反応させた。次いで、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下したところ白色固体が得られた。これを濾過、洗浄後、50℃で18時間減圧乾燥を行い、白色粉体状のポリマー14.5 gを得た。得られたポリマーについてゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、Mw=9600、Mw/Mn=1.08のポリマーであった。また¹H-NMR分析、¹³C-NMR分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の10%がtert-ブチル基で置換されており、24%が1-エトキシエチル基で置換されている化合物であることが確認された。

【0043】(4) (3)で得られたポリマー10 g、ビス(シクロヘキシルスルホニウム)ジアゾメタン0.5 gおよび2-フェニルベンズイミダゾール0.01 gをプロピレングリコールモノメチルアセート60 gに溶解した後、0.2 μmのフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布した後に、100℃で90秒間ペーキングを行い、膜厚0.5 μmのレジスト膜を形成した。

【0044】(5) 形成したレジスト膜に、(株)ニコン製KRFエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2205 EX12A)を用いて、波長248 nmのエキシマレーザーをマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。その後、110℃で90秒間露光後ペークを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間、23℃にて現像し、次いで超純水で30秒間洗浄してポジ型パターンを形成した。この時、0.20 μmのラインアンドスペースが設計通りにパターン形成された露光量(以下、最適露光量という)は30 mJ·cm⁻²であった。形成されたポジ型パターンにおいて分離しているラインアンドスペースの最小サイズ(以下、解像度という)は、0.16 μmと極めて良好な結果であった。

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの方形状断面の下辺長Aと上辺長Bを測定したところB/A=0.90でありパターン形状は良好であった(以下、0.85≤B/A≤1である場合をパターン形状良好とする)。またパターンは矩形で裾引きも無く、剥がれも確認されなかった。上記照射装置の焦点をずらして露光した場合に、パターン形状が良好である範囲(以下、フォーカス許容範囲という)は1.2 μmと実用特性として極めて優れた結果を得た。

【0045】実施例2

(1) p-tert-ブトキシスチレン176 g、2,

2-アゾビスイソブチロニトリル 6.56 g および *tert*-ドデシルメルカプタン 0.98 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 176 g に溶解し、窒素雰囲気下で内温を 70°C に保ちながら 6 時間、更に 95 °C で 1 時間反応を行った。次いで、反応液にヘキサン 176 g、メタノール 264 g および水 12 g を加えて分液精製を行い、未反応のモノマーを除去した。その後、ポリマー層から溶媒分を減圧留去し、テトラヒドロフランに溶解した後、これを大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後 55°C で 16 時間減圧乾燥して白色粉末状のポリマー 164 g を得た。このポリマーについて、ゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、 $M_w = 12100$ 、 $M_w/M_n = 1.92$ であった。
10

【0046】(2) 得られたポリマー 20 g をテトラヒドロフランに溶解して 30% 溶液とし、触媒である 37 重量% 塩酸 0.3 g を加えて 50°C で 5 時間反応を行った。次いで、反応液に酢酸ブチル 67 g および水 67 g を加えて分液精製を行った。さらに、前記有機層を減圧濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルに再溶解した後、大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、55°C で 16 時間減圧乾燥を行い、淡褐色粉末状のポリマー 13.0 g を得た。得られたポリマーについて、ゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、 $M_w = 10700$ 、 $M_w/M_n = 1.90$ であった。また ¹³C-NMR 分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 11% が *tert*-ブチル基で置換されている化合物であることが確認された。

【0047】(3) 次いで、得られたポリマーをプロピレングリコールモノメチルアセテート 52 g に溶解した後、この溶液に p-トルエンスルホン酸ビリジニウム塩の 30 重量% メタノール溶液 3.3 g を添加し、次いでメタノールを減圧留去した後、エチルビニルエーテル 1.8 g を添加して、攪拌下室温で 12 時間反応させ
30

た。次いで、反応溶液を 1 重量% アンモニア水溶液中に滴下したところ白色固体が得られた。これを濾過、洗浄後、50°C で 18 時間減圧乾燥を行い、白色粉体状のポリマー 13.7 g を得た。得られたポリマーについてゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定したところ、 $M_w = 12100$ 、 $M_w/M_n = 1.92$ であった。また ¹H-NMR 分析、¹³C-NMR 分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 11% が *tert*-ブチル基で置換されており、24% が 1-エトキシエチル基で置換されている化合物であることが確認された。

【0048】(4) (3) で得られたポリマー 10 g、ビス(シクロヘキシルスルホニウム)ジアゾメタン 0.5 g および 2-フェニルベンズイミダゾール 0.01 g をプロピレングリコールモノメチルアセテート 60 g に溶解した後、0.2 μm のフィルターで濾過して組成物溶液を調製した。調製した組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布した後に、100°C で 90 秒間ペー킹を行い、膜厚 0.5 μm のレジスト膜を形成した。

【0049】(5) 形成したレジスト膜に、実施例 1 に用いた露光装置を用いて同様に露光した後、110°C で 90 秒間露光後ペークを行い、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間、23 °C にて現像し、次いで超純水で 30 秒間洗浄してポジ型パターンを形成した。この時の最適露光量は 30 mJ · cm⁻² であった。形成されたポジ型パターンは、解像度 0.17 μm と良好であり、矩形で裾引きも無く、剥がれも確認されなかった。また、フォーカス許容範囲は 1.2 μm と実用特性として極めて優れた結果を得た。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、感放射線性樹脂組成物の樹脂成分の中間体あるいは感放射線性樹脂組成物の樹脂成分として有用な部分保護ポリヒドロキシスチレンを工業的に有利に、低コストで製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00

BE07 BE10 BF15 BG00 CB17

CB45

4J100 AB07P AB07Q AB07R BA02R

BA03Q BA04P BA04R BA05R

BA06R BC04H CA01 CA04

CA05 CA31 HA08 HA19 HA61

HB25 HB52 HC13 HC28 HC71

JA37